

新型掺杂正硅酸乙酯的三维石墨烯/MoS₂ 气凝胶的制备及其结构表征

武 斌 方怀防*

(中南民族大学化学与材料科学学院,分析化学国家民委重点实验室 &
催化材料科学国家民委-教育部重点实验室,武汉 430074)

摘 要 第一次系统研究了一种在水热条件下制备三维石墨烯/MoS₂ (3D-G/MoS₂) 组装体的新方法,突破了冷冻干燥得到气凝胶的传统方法,创新性地引入正硅酸乙酯,通过硅化物填充实现 3D-G/MoS₂ 气凝胶的制备,建立了最佳的稳定制备工艺。该方法不需要添加化学交联剂,简单、可控性高。经 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜、透射电镜、热重分析和拉曼光谱检测分析表明,制备的 3D-G/MoS₂ 样品具有密度低、孔隙率高、机械强度高和稳定性高的特点。与其他方法相比,此制备工艺具有较好的稳定性和重复性,可为构筑其他金属硫化物与石墨烯组装体复合物及其应用研究提供借鉴。

关键词 3D 组装体,二硫化钼,石墨烯,硅化物,结构表征,正硅酸乙酯

Preparation and characterization of a novel 3D graphene/molybdenum disulfide aerogel doped with ethyl orthosilicate

Wu Bin Fang Huaifang

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities,
the Key Laboratory of Analytical Chemistry of the State Ethnic Affairs Commission &
the Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission &
Ministry of Education, Wuhan 430074)

Abstract A new method for 3D-G/MoS₂ assembly prepared under hydrothermal conditions for the first was studied, breaking the traditional preparation of freeze-dried to give aerogels with creatively introducing ethyl orthosilicate. By filling silicide achieved 3D-G/MoS₂ assembly, the best and stable preparation process was established. This method did not require adding chemical crosslinking agents, which was highly controllable and maneuverable. The ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscope, thermal analysis, and Raman spectroscopy detection analysis showed that the preparation of sample had characteristics such as low density, high porosity, high mechanical strength and high stability. Compared with other methods, this preparation had good stability and repeatability, the method can provide a reference for constructing other sulphides-graphene composites and its application and assembly.

Key words 3D assembly, molybdenum disulfide, graphene, silicide, structure characterization, ethyl orthosilicate

煤炭气化技术在工业生产中起到越来越重要的作用,而提高这项技术生产效率的脱硫环节是该系统的关键组成部分。碳基材料具有优良的稳定性及吸附性能,作为载体材料已广泛用于负载型贵金属催化剂的制备。大量研究发现,石墨烯和 MoS₂ 组成的复合材料比传统贵金属催化剂具有更加优异的

电催化活性。

三维石墨烯(3D-G)组装体在形成过程中往往可以修复碳晶面的共轭结构,并且产物的电导率会提高,再结合自身的结构特点可以预期,石墨烯组装体的特性将会赋予它在实际应用中潜在的卓越性能。而且在达到相应效果的前提下,二维石墨烯可

基金项目:国家自然科学基金(21275165)

作者简介:武斌(1993-),男,硕士研究生,主要从事用于能源的碳材料合成及其功能化。

联系人:方怀防,男,副教授,主要从事微透析-毛细管电泳-激光诱导荧光和毛细管电泳-快速循环伏安联用于生物体检测。

以成为 3D-G 组装体的基体^[1-3], 这使石墨烯在催化能源绿色化工领域的应用跨入了一个全新的时代。因此, 有关石墨烯组装体与无机粒子复合材料的研究备受关注。Wu 等^[4-5]制备了氮掺杂的 Fe₂O₃/石墨烯宏观体材料, 在电催化氧化还原反应中效率较高。刘湘梅等^[6]制备了具有优良生物电催化活性的三维铈/石墨烯组装体催化剂, 研究表明催化剂活性较高。可见, 三维石墨烯-无机材料复合组装体在电催化和有机催化反应中都有良好的性能。因此, 本课题组拟构筑石墨烯/MoS₂ 组装体整体式催化剂, 希望二者的结合能够赋予复合催化剂更高的催化性能。

3D-G/MoS₂ 组装体以石墨烯为载体, 典型类石墨烯-MoS₂ 为功效性插层, 兼具石墨烯和 MoS₂ 的优良性能, 因此性能上更优于三维纯石墨烯及三维类石墨烯。已有文献报道, 可以通过水热合成法组装三维石墨烯/MoS₂ 复合体水凝胶, 之后, 对水凝胶进行冷冻干燥处理即可得到气凝胶^[7]。复合材料气凝胶中有较多的孔洞, 因此比表面积较大, 同时其活性成分为常用的加氢脱硫催化剂 MoS₂, 被广泛应用于高效催化领域。作为一种具有低开始电位和高电流密度的析氢反应催化剂^[8], 3D-G/MoS₂ 气凝胶具有广阔的应用前景。但是为了得到结构稳定的石墨烯/MoS₂ 组装体复合材料, 在制备过程中研究人员经常需要加入化学交联剂, 但后期对化学交联剂处理会比较复杂且不利于环保。本研究创造性地引入正硅酸乙酯, 通过硅化物填充实现 3D-G/MoS₂ 气凝胶的制备, 建立了最佳的稳定制备工艺; 不需要添加化学交联剂, 简单、可控性高, 这也为未来在实现石墨烯/MoS₂ 组装体高效快捷制备提供了基础与依据。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

石墨粉(CP)、正硅酸乙酯(AR)、正丁基锂(AR)、正己烷(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 高锰酸钾、硝酸钠、硫酸、无水乙醇、30%过氧化氢、硝酸、盐酸、MoS₂, 均为 AR, 北京化工厂。

数显智能控温磁力搅拌器(DF-101S 型), 巩义市予华仪器有限公司; 台式高速离心机(TG16-WS 型), 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; 电子天平(JA3103N 型), 上海民桥精密科学仪器有限公司; 数控超声波清洗器(KH-500DB 型), 昆山禾创超声仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(101-1AB 型),

天津市仪器有限公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM, 450 型), 捷克 TESCAN 公司; X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2400 型), 日本理学公司; 红外光谱仪(FT-IR, EQUINOX55 型), 德国布鲁克公司; 拉曼光谱仪(RL, DXR 型), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用 Hummers 法制备 GO, 通过多次对比分析, 改变中温反应时间, 即改变石墨粉氧化程度, 找到了最佳的制备方案。首先将 2g 石墨粉分散于 50mL 浓硫酸中, 然后在磁力搅拌下将 6g 高锰酸钾和 2g NaNO₃ 缓慢交替加入上述反应液中, 反应液温度不宜过高, 保持在 35℃ 左右, 搅拌 24h。反应完成后, 向反应液中缓慢加入蒸馏水, 该过程需控制蒸馏水的加入速度, 防止产生暴沸。在高温阶段反应一段时间后, 将稀释后的试液转移至 2000mL 烧杯中, 继续加蒸馏水稀释反应液至 1800mL 左右, 静置几个小时后, 倒出上层清液, 重新加水, 搅拌均匀后静置, 如此重复 3—4 次, 再将离心机的转速设置为 4000r/min, 反复离心稀释, 测上清液 pH 呈中性为止, 将所得棕黄色产物用去离子水超声分散 40min 后倒掉底层固体残渣, 即可得到黑棕色的 GO。

1.2.2 MoS₂ 纳米片的制备

在手套箱中称取 150℃ 干燥后的 3g MoS₂ 粉装入干燥的大反应釜中, 加入搅拌子, 再加入含 1.6mol/L 正丁基锂的正己烷溶液 16.2mL, 在室温下搅拌 72h, 离心, 用正己烷洗涤数次, 干燥后倒入 1000mL 蒸馏水(含 50mL 聚乙二醇-600)中, 用超声分散 30—60min, 调节 pH 至中性。

1.2.3 3D-G/MoS₂ 组装体的制备

取洁净的表面皿称重待用, 量取 5mL GO 水溶液倒在表面皿上, 放入烘箱烘干, 再次称重, 用所得数据计算 GO 水溶液的质量浓度, 并配制为 2mg/mL, 超声分散 1h, 得到均匀的 GO 溶液。同样的方法将 2mg/mL MoS₂ 水溶液超声分散 1h, 得到均匀的 MoS₂ 溶液。将 GO 与 MoS₂ 按质量比 2:1 混合, 超声 0.5h 使二者充分混合均匀, 取 10mL 乙醇和 4mL 正硅酸乙酯, 放在磁力搅拌器上搅拌 0.5h, 加入 GO 与四硫代钼酸铵(ATTM)混合溶液调整体积至 35mL, 向溶液中加入一滴浓盐酸。然后将溶液转移到 50mL 聚四氟乙烯内衬的高压水热釜中, 在 200℃ 下反应 18h。将得到的组装体转移至表面皿上晾干, 产物标记为 3D-G/MoS₂-Si(Si 代表三维

组装体框架中掺杂了 Si)。

对照样:将上述方法得到的 GO 与 MoS_2 混合溶液(35mL)单独置于 50mL 聚四氟乙烯内衬的高压水热釜中,向反应釜内加入一滴浓盐酸,把液体搅拌均匀,在 200°C 下反应 18h,经水洗,冷冻干燥,得到的组装体标记为 3D-G/ MoS_2 -F(F 代表未加 Si,经冷冻干燥得到的气凝胶)。

2 结果与讨论

棕黄色 GO 溶液和橙红色 ATTM 溶液通过水热反应后,变为黑色的三维宏观体复合物,表明水热过程实现了 GO 的还原及石墨烯的自组装。3D-G/ MoS_2 -Si 的体积要大于 3D-G/ MoS_2 -F,究其原因可能是加入正硅酸乙酯后,这些硅材料进入凝胶的孔洞中,将整个三维结构支撑起来,相比之下,通过冷冻干燥制得的气凝胶孔洞可能会相对较小。除此之外,这种 3D 球形结构也会增强石墨烯/ MoS_2 复合材料的稳定性,为了使复合材料形成分散液,进行强力搅拌,产生了较为均匀的黑色溶液,放置 2d 后,石墨烯分散液中的石墨烯沉到水溶液底部,而 3D-G/ MoS_2 -Si 仍然稳定分散在水中,也充分说明这种组装体复合物具有超高稳定性,在水中分散良好。

2.1 SEM 分析

石墨烯、3D-G/ MoS_2 -Si 和 3D-G/ MoS_2 -F 的 SEM 图见图 1,将三维柱状体样品切块,对切块表面进行扫描。

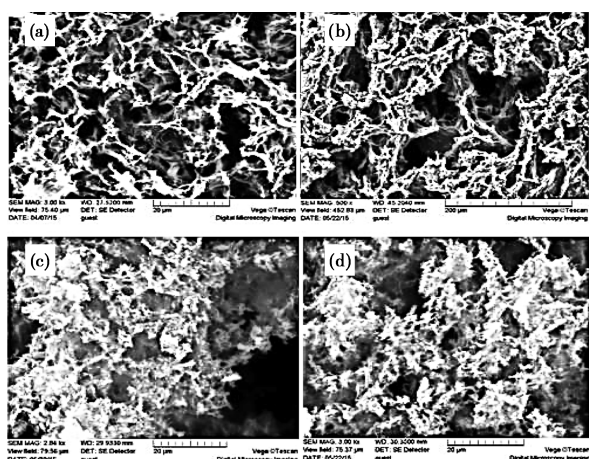


图 1 石墨烯(a)、3D-G/ MoS_2 -F(b)和 3D-G/ MoS_2 -Si(c、d)组装体的 SEM 图 [(c)和(d)不同角度]

由图可见,组装体中石墨烯呈现清晰的片状结构,这些柔性片层堆叠、交错,形成了丰富的 3D 孔道结构。其中,石墨烯的表层孔道大小约在 $3\mu\text{m}$ 左

右,分布比较均匀;3D- MoS_2 /G-F 气凝胶再加入了 MoS_2 之后,组装体交联程度加大,同时,孔道大小也有明显变化,加入 MoS_2 后孔道大小在 $20\mu\text{m}$ 左右。3D-G/ MoS_2 -Si 更加细腻,孔道也更小,这种 3D 结构有利于增加复合材料的比表面积,在 3D-G/ MoS_2 -Si 中石墨烯气凝胶和 MoS_2 的相互插层将会形成多层网状结构,有利于电子传递。

2.2 TEM 分析

3D-G/ MoS_2 -Si 的 TEM 图见图 2。由图可知,3D-G/ MoS_2 -Si 呈片状结构,这种结构显示了较为完整的嵌入插层结构,是石墨烯与 MoS_2 交错复合的体现。 MoS_2 片层(黑色条纹)是清晰可见的,并且 MoS_2 和石墨烯片层结合紧密,夹层空隙距离为 0.62nm 。

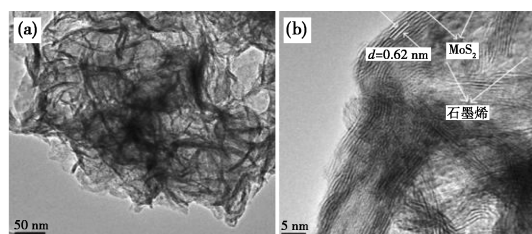


图 2 3D-G/ MoS_2 -Si 的 TEM 图 (图 b 为高分辨率 TEM 图)

2.3 FT-IR 分析

GO 和 3D-G/ MoS_2 -Si 的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,GO 在 3430cm^{-1} 附近有一个较宽、较强的吸收峰,这归属于 OH 的伸缩振动峰; 1725cm^{-1} 处为 GO 羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 1110cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰。表明通过改进的 Hummers 法,石墨被强氧化剂氧化得到了 GO,其表面含有丰富的羟基、羧基和环氧基等含氧官能团。另外,GO 在 1630cm^{-1} 处出现了石墨晶体 sp^2 结构的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,并且吸收峰强度较大^[9]。与 GO 对比,3D-G/ MoS_2 -Si 的 FT-IR 谱图中相关含氧官能团几乎消失,说明绝大部分含氧官能团被脱除,载体材料转变为石墨烯。

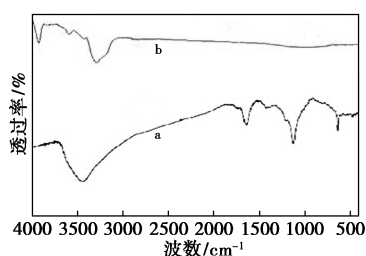


图 3 GO(a)和 3D-G/ MoS_2 -Si(b)的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

图 4 为 MoS₂ 与 MoS₂ 纳米片的 XRD 谱图。由图可知,MoS₂ 谱图与 JCPDS 卡中的 MoS₂ 衍射峰完全吻合,说明原料的结晶很好。而 MoS₂ 纳米片在 $2\theta=25.5^\circ$ 左右有一个宽化的(002)衍射峰,且强度很低,说明制备的 MoS₂ 纳米片为少数几层^[10]。

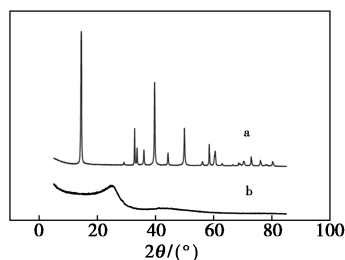


图 4 MoS₂ (a)与 MoS₂ 纳米片(b)的 XRD 谱图

3D-G 和 3D-G/MoS₂-Si 的 XRD 谱图见图 5。由图可知,3D-G/MoS₂-Si 在 $2\theta=33.1^\circ$ 、 39.6° 和 58.7° 处均出现衍射峰,分别对应于 JCPDS 卡 37-1492 六方 MoS₂ 的(100)、(103)和(110)晶面。 $2\theta=14.2^\circ$ 处对应于 MoS₂ 层间距为 0.62nm 的(002)衍射峰,是多层 MoS₂ 晶体的主要衍射峰。3D-G/MoS₂-Si 显示出(002)衍射峰,说明 C 轴方向上存在 MoS₂ 层的堆积。而 3D-G 只在 $2\theta=26.5^\circ$ 处有极微弱的(002)衍射峰,且峰形弥散、较宽,说明 GO 表面的官能团在水热过程中逐渐被还原,从而获得少层石墨烯的组装结构。3D-G/MoS₂-Si 在(100)、(002)和(110)有衍射峰,说明复合物中存在 MoS₂,特别是在(002)位置的衍射峰明显增强,表明由于石墨烯纳米片的插入 MoS₂ 结晶度变好^[11]。

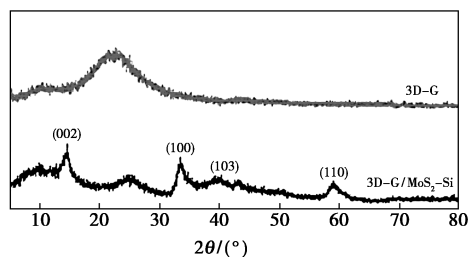


图 5 3D-G 和 3D-G/MoS₂-Si 的 XRD 谱图

2.5 RL 分析

3D-G 和 3D-G/MoS₂-Si 的 RL 谱图见图 6。GO 和还原氧化石墨烯(RGO)类材料在 1350 和 1590cm^{-1} 处有两个重要的特征峰,称为 D 峰和 G 峰。由图可知,GO 和 3D-G/MoS₂-Si 都呈现出 D 峰和 G 峰。GO 的 D 峰和 G 峰强度(ID/IG)为 0.89,G 峰强于 D 峰,说明石墨烯经氧化后引入含氧官能团并造成一定缺陷,这些官能团和缺陷位为担载活性组分和石墨烯的自组装提供了便利条件。

3D-G/MoS₂-Si 的 ID/IG 为 1.67,说明经过水热反应,随着官能团的脱除和活性组分钼化合物的引入,使得石墨烯表面和边缘的缺陷程度增大^[12]。

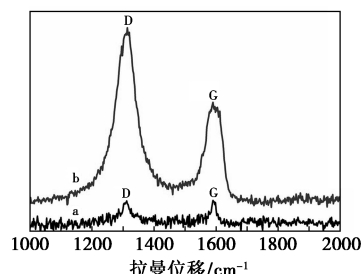


图 6 3D-GO(a)和 3D-G/MoS₂-Si(b)的 RL 谱图

2.6 TG 分析

3D-G/MoS₂-Si 的 TG 曲线见图 7。由图可知,3D-G/MoS₂-Si 出现多次失重,第一次开始于 100°C 之前,可能的原因是常温时水分子吸附在物质的表面上丢失造成的。第二次失重出现在 $200\sim 260^\circ\text{C}$ 之间,是由于含氧官能团的丢失。在 $430\sim 500^\circ\text{C}$ 之间出现最后一次失重,为 MoS₂ 氧化为 MoO₃。此后,随着温度升高,3D-G/MoS₂-Si 质量趋于平稳。

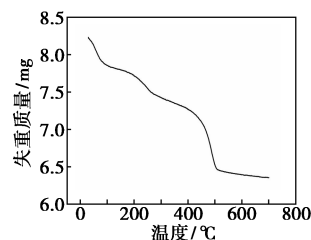


图 7 3D-G/MoS₂-Si 的 TG 曲线图

3 结论

以类石墨烯过渡金属硫化物 MoS₂ 和改进的 Hummers 法制备的石墨烯为研究对象,采用简单、便于规模化生产的水热合成法制备在结构和形貌上相匹配的过渡金属硫化物 MoS₂ 与石墨烯的复合材料,突破传统通过冷冻干燥制备气凝胶的方法,创新性地在于组装体中掺杂正硅酸乙酯来支撑气凝胶,最终合成出了空洞更加细腻、体积更大的三维组件。通过一系列性能表征发现,三维组装体的特殊结构和高度分散在石墨烯片层上的 MoS₂ 纳米晶是保证其高活性的根源。此法可为构筑其他金属硫化物与石墨烯组装体复合物及其应用研究提供借鉴。

参考文献

- [1] Chandra D, Elsworth D, Van E D. Mechanical and transport characteristics of coal-biomass mixtures for advanced IGCC systems[J]. Energ Fuel, 2012, 26(9): 5729-5739.

(下转第 138 页)